

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-193384**
 (43)Date of publication of application : **03.08.1989**

(51)Int.CI. **C09J 3/14**

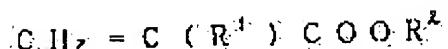
(21)Application number : **63-018654** (71)Applicant : **NITTO DENKO CORP**
 (22)Date of filing : **29.01.1988** (72)Inventor : **ANDO MASAHIKO
SUNAKAWA MAKOTO**

(54) ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title adhesive, containing a branched polymer, mainly containing a specific acrylic monomer and having a specific polymerization degree and excellent in balance between tackiness and cohesive force and further bonding durability to curved surfaces, etc., and heat resistance, such as thermal history resistance.

CONSTITUTION: The aimed adhesive containing a branched polymer, containing 50W100wt.% units consisting of an acrylic monomer expressed by the formula (R1 is H or methyl; R2 is 2W14C alkyl) and having preferably 2×105W8×106 (especially 5×105W5×106) weight-average molecular weight (Mw) measured by gel permeation chromatography and ≥1.3 (preferably 1.5W3.0) ratio of the Mw measured by a light scattering method to the Mw obtained by a polystyrene(PS) conversion method as a component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

L3 ANSWER 13 OF 30 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1989-266933 [37] WPIX
DNC C1989-118437
TI Pressure-sensitive acrylic adhesive compsn. - contg. branched acrylic polymer.
DC A14 A81 G03
PA (NITL) NITTO DENKO CORP
CYC 1
PI JP 01193384 A 19890803 (198937)* 5p
JP 2603494 B2 19970423 (199721) 4p C09J133-06
ADT JP 01193384 A JP 1988-18654 19880129; JP 2603494 B2 JP 1988-18654 19880129
FDT JP 2603494 B2 Previous Publ. JP 01193384
PRAI JP 1988-18654 19880129
IC C09J003-14
ICM C09J133-06
ICS C09J003-14; C09J151-00
AB JP 01193384 A UPAB: 19930923
An acrylic adhesive compsn. comprises mainly branched copolymer comprising 50-100 wt.% a repeating unit derived from an acrylic monomer of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{COOR}2$ (I) (where R1 = H or methyl or R2 is 2-14C alkyl) and 50-0 wt.% a repeating units derived from a copolymerisable monomer. The copolymer has a ratio of (A)/(B) of at least 1.3 in which (A) is wt. average mol.wt. as measured by gel permeation chromatography by means of a light scattering photometer and (B) is that as calculated as polystyrene. Specifically, the acrylic copolymer comprises 50-100 wt.% (2-14C alkyl) (meth)acrylate and 50-0 wt.% a copolymerisable monomer (e.g. (meth)acrylic acid, methyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-ethyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide, vinyl acetate, (meth)acrylonitrile, styrene, etc.). It is prepd. by soln., emulsion, bulk or suspension polymerisation. The wt. average mol. wt. of branched copolymer is e.g., $2 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-6}$.
USE/ADVANTAGE - The adhesive compsn. has well-balanced adhesion and cohesive force, sustained and durable adhesion on curved surfaces, and resistance to thermal hysteresis.
0/0
FS CPI
FA AB
MC CPI: A04-F06E6; A12-A05B1; G03-B02D1

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-193384

⑫ Int. Cl.

C 09 J 3/14

識別記号

JDE

序内整理番号

7038-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)8月3日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アクリル系感圧接着剤

⑮ 特願 昭63-18654

⑯ 出願 昭63(1988)1月29日

⑰ 発明者 安藤 雅彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑱ 発明者 砂川 誠 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑲ 出願人 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑳ 代理人 弁理士 藤本 勉

明細書

1. 発明の名称 アクリル系感圧接着剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式: $C H_z = C(R^1) COOR^2$ (たゞ
だし、R¹は水素又はメチル基であり、R²は
炭素数が2~14のアルキル基である。) で表
されるアクリル系単量体からなる単位を50~
100質量%含有し、ゲルバー・ミューションク
ロマトグラフィーによる質量平均分子量にお
いて光散乱法によるそれ[A]と、ポリスチ
レン換算法によるそれ[B]との比[A]/[B]
が1.3以上である分岐系重合体を成分
とすることを特徴とするアクリル系感圧接着
剤。

2. ゲルバー・ミューションクロマトグラフィー
における光散乱法による質量平均分子量が $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^6$ の分岐系重合体を用いてなる
第1項記載のアクリル系感圧接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アクリル系単量体からなる分岐系重
合体を成分とし、粘着力と収集力のバランスに優
れるアクリル系感圧接着剤に関するものである。

従来の技術及び課題

アクリル系感圧接着剤は、ゴム系感圧接着剤に
比べ耐油性や耐候性等に優れることから利用分野
を大きく伸ばしているが、粘着力と収集力がより
高座にバランスしたものを見む分野も多い。

従来、アクリル系感圧接着剤の粘着力と収集力
のバランスをはかる手段としては、高いガラス転
移点の重合体を形成する単量体を共重合させたり、
架橋剤で架橋する手段が知られていた。

しかしながら、高いガラス転移点の重合体を形
成する単量体を共重合させる手段では粘着力と収
集力の高座化をはかりつつ、粘着力と収集力の高
度化もはかることは難しく、架橋剤で
架橋する手段では収集力の高座化ははかれるもの
の、従来の感圧接着剤では粘着力の低下が大きく、
粘着力と収集力のバランス調整が難しい問題点が
あった。また、表面に対する接着持続力に劣る問

特開平1-193384(2)

固点、殊に熱履歴下におけるその接着性に劣る問題点があつた。

課題を解決するための手段

本発明者らは、粘着力と凝聚力のバランスに優れたアクリル系感圧接着剤を開発するために幾度研究を重ねた結果、高度に分岐化したアクリル系重合体を用いることによりその目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、一般式：

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}') \text{COOR}^2$ (ただし、 R' は水素又はメチル基であり、 R^2 は炭素数が 2~14 のアルキル基である。) で表されるアクリル系単量体からなる単位を 50~100 質量 % 含有し、ゲルバーミューションクロマトグラフィーによる重合平均分子量において光散乱法によるそれ [A] と、ボリスチレン換算法によるそれ [B] との比 $[A]/[B]$ が 1.3 以上である分岐系重合体を成分とする特徴とするアクリル系感圧接着剤を提供するものである。

作用

前記の条件を満足する分岐系重合体を用いることにより、非架橋系の場合にも粘着力と凝聚力のバランスに優れる感圧接着剤とすることができ、架橋系とした場合にも粘着力を大きく低下させないで実用上満足できる粘着力を維持させつつ、凝聚力を高めることができる。その理由は不明であるが、本発明者らは前記の分岐系重合体が高度に分岐化したものであることによるものと考えている。なお、粘着力、凝聚力等の粘着特性は使用单量体の種類や組成、分岐系重合体の分子量などを変えることによりコントロールすることができる。

発明の構成要素の例示

本発明において用いられる分岐系重合体は、一般式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}') \text{COOR}^2$ (ただし、 R' は水素又はメチル基であり、 R^2 は炭素数が 2~14 のアルキル基である。) で表されるアクリル系単量体からなる単位を 50~100 質量 % 含有するものである。アクリル系単量体からなる単位の含有量が 50 質量 % 未満の分岐系重合体では粘着力と凝聚力のバランスの高度化をはかることができない。

前記アクリル系単量体の代表例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸イソデシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸イソデシルなどがあげられる。

分岐系重合体の調製に用いられるその他の単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ステレンの如き粘着剤用アクリル系重合体の改質に用いられる単量体があげられる。その使用量は全使用単量体の 50 質量 % 以下である。

本発明において用いられる分岐系重合体は、前記したアクリル系単量体の 1 種又は 2 種以上と、必要に応じ改質用単量体の 1 種又は 2 種以上を用

いて、ゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける光散乱法による重合平均分子量 [A] と、ゲルバーミューションクロマトグラフィーにおけるボリスチレン換算法による重合平均分子量 [B] との比 $[A]/[B]$ が 1.3 以上、好ましくは 1.5~3.0 となるように重合処理したものである。前記の $[A]/[B]$ が 1.3 未満の重合体では粘着力と凝聚力のバランスの高度化をはかることができない。

かかる重合平均分子量比を満足する分岐系重合体の調製は例えば、上記した単量体を用いて当該アクリル系単量体単位の含有組成となるよう重合処理することを前提として、末端に重合性不飽和基を有するマクロモノマーを合成し、これを適宜な主鎖形成用単量体と共に重合処理してグラフト型重合体とする方法、あるいはヒドロキシル基やカルボキシル基等の官能基を有する重合体を合成し、これにその官能基と反応しうるイソシアネート基やエポキシ基等の官能基を有する化合物を反応させる方法などをあげることができる。重合処

猪网平1-193384 (3)

理は、溶液重合方式、乳化重合方式、塊状重合方式、懸滴重合方式など、適宜な方式で行ってよい。

前記した末端に重合性不飽和基を有するマクロモノマーの合成は、例えはメルカブト酢酸やチオグリコール酸の如きカルボキシル基含有還鎖移動剤を用いて末端カルボキシル化プレポリマを得、これとアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリジル、 α -エチルアクリル酸グリジルの如き、前記プレポリマの末端カルボキシル基と反応しうる官能基と重合性不飽和基を有する化合物とを反応させる方法など、適宜な方法で行ってよい。

また、前記したヒドロキシル基やカルボキシル基等の官能基を含有する塗合体の合成も、例えばアクリル酸やメタクリル酸、それらのヒドロキシル基含有アルキルエステルなどを成分半塗体として用いる方法や、前記したカルボキシル基含有塗合移動剤を用いて末端カルボキシル化プレポリマーを得る方法など、適宜な方法で行ってよい。なお、ヒドロキシル基等の前記官能基と反応しうる官能基を有する化合物、すなわちヒドロキシル基やカ

発明の効果

本発明の感圧接着剤は、特殊な分岐系重合体を成分とするので接着力と凝集力のバランスに優れており、曲面等に対する接着持続力、耐熱性及びの耐熱性にすぐれている。

寒流圖

卷之四

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた反応容器に、アクリル酸2-エチルヘキシル60部（並置部、以下同じ）、アクリル酸ブチル40部、4,4'-アソビスシアノバレリアン酸1部及びチオグリコール酸1部を入れ、メチルユチルケトン75部とトルエン75部からなる溶媒系のもと窒素置換下に70℃で8時間反応させ、得られた反応物をメタノール／水混合溶媒により沈殿精製して末端カルボキシル化ブレポリマを得た。

次に、卵記の末端カルボキシル化ブレホリマ100部、メタクリル酸グリシル4部、トリプチルアミン0.5部及びハイドロキノン0.5部を上記と同様の反応容器に入れ、キシレン150部からなる溶媒

ルボキシル基等の官能基を含有する高分子に導入する化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアホート、それらのアダクト体の如きポリイソシアネート化合物や、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンの如きエポキシ化合物などが代表例としてあげられる。

本発明の感圧接着剤に用いる分散系重合体としては、ゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける光散乱法による質量平均分子量が 2×10^5 ~ 8×10^5 、就中 5×10^5 ~ 8×10^5 のものが粘着力と凝集力のバランス性の点より好ましい。

なお、本発明の感圧接着剤は分岐系重合体のほかに、粘着性付与樹脂や架橋剤、その他の補強配合剤など、アクリル系感圧接着剤に通常配合される添加剤を含有している。なお、

系のもと 110°C で 6 時間 反応させ、得られた反応物をメタノール／水混合溶媒により沈殿精製したのち減圧乾燥させて末容器に 色合は不飽和基を有するマクロモノマーを得た。

前記マクロモノマのゲルバーミューションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算法による重数平均分子量は12,000であった。

なお、ゲルバーミューションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算法による重量平均分子量の測定は、検出器として光散乱光度計と示差屈折計を備えたゲルバーミューションクロマトグラフ装置を用い、試料濃度 1 mg/ml、試料導入量 500 μl、カラム温度 38°C、流速 1 ml/min、溶出液テトラヒドロフランの条件で行い、同一条件で求めた13種の標準ポリスチレンに基づく校正曲線から前記測定で得られた示差屈折計のデータをもとに算出した。

七
卷之二

著者例を得たマクロモノマー10品、アクリル酸2

特開平1-193384(4)

-エチルヘキシル51部、アクリル酸ブチル34部、アクリル酸5部及び2,2'-アソビスイソブチロニトリル0.5部を参考例と同様の反応容器に入れ、酢酸エチル150部からなる溶媒系のもと60℃で8時間反応させて、グラフト共重合体からなる本発明の感圧接着剤としての分岐系重合体を得た。

この分岐系重合体のゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける、光散乱法による重量平均分子量 [A] は 1,210,000 であり、ポリスチレン換算法による重量平均分子量 [B] は 890,000 であった。

なお、ゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける光散乱法による重量平均分子量の測定は、ポリスチレン換算法の場合と同様の装置を用いて同じ条件で行い、その光散乱光度計及び示差屈折計のデータより求めた。ただし、標準試料には重量平均分子量 422,000 の单分散ポリスチレンを用いた。

実施例 2

部、1,3-ビス (N,N-グリジルアミノメチル) シクロヘキサン 1 部及びトリエチルアミン 0.1 部を参考例と同様の反応容器に入れ、キシレン 150 部からなる溶媒系のもと 140℃で 2 時間反応させて、本発明の感圧接着剤としての分岐系重合体を得た。

この分岐系重合体のゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける、光散乱法による重量平均分子量 [A] は 1,160,000 であり、ポリスチレン換算法による重量平均分子量 [B] は 760,000 であった。

実施例 4

実施例 1 で得たグラフト共重合体 100 部に、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートからなるアグクト体 1 部を加えて本発明の架橋感圧接着剤を得た。

比較例 1

アクリル酸 2-エチルヘキシル 57 部、アクリル

参考例で得たマクロモノマの使用量を 15 部、アクリル酸 2-エチルヘキシルの使用量を 48 部、アクリル酸ブチルの使用量を 32 部としたほかは実施例 1 に準じ、グラフト共重合体からなる本発明の感圧接着剤としての分岐系重合体を得た。

この分岐系重合体のゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける、光散乱法による重量平均分子量 [A] は 1,520,000 であり、ポリスチレン換算法による重量平均分子量 [B] は 920,000 であった。

実施例 3

アクリル酸ブチル 70 部、アクリル酸エチル 30 部、4,4'-アソビスシアノバレリアン酸 1 部及びチオグリコール酸 0.1 部を用い、酢酸エチル 100 部からなる溶媒系のもと実施例 1 に準じて反応させ、得られた反応物をメタノール／水混合浴媒により沈殿精製したのち減圧乾燥させて末端カルボキシル化プレポリマを得た。

次に、前記の末端カルボキシル化プレポリマ 100

部、1,3-ビス (N,N-グリジルアミノメチル) シクロヘキサン 1 部及びトリエチルアミン 0.1 部を参考例と同様の反応容器に入れ、キシレン 150 部からなる溶媒系のもとで重合処理してなるアクリル系重合体からなる感圧接着剤を得た。

このアクリル系重合体のゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける、光散乱法による重量平均分子量 [A] は 830,000 であり、ポリスチレン換算法による重量平均分子量 [B] は 820,000 であった。

比較例 2

アクリル酸ブチル 70 部及びアクリル酸エチル 30 部を 2,2'-アソビスイソブチロニトリル 0.5 部の存在下、酢酸エチル 150 部からなる溶媒系のもとで重合処理してなるアクリル系重合体からなる感圧接着剤を得た。

このアクリル系重合体のゲルバーミューションクロマトグラフィーにおける、光散乱法による重量平均分子量 [A] は 890,000 であり、ポリスチ

特開平1-193384(5)

レン換算法による重量平均分子量〔B〕は860,000であった。

比較例3

実施例1で得たグラフト共重合体に代えて、比較例1で得たアクリル系共重合体を用いたばかり実施例4に準じて感圧接着剤を得た。

評価試験

実施例及び比較例で得た感圧接着剤を封錠紙上に、乾燥後の厚さが50μとなるように均一塗布し、加熱乾燥処理して粘着テープを得、下記の試験に供した。

〔接着力〕

粘着テープの粘着面に厚さ25μのポリエスチルフィルムを貼着したのち幅20mmの試料を切り出して接着テープとし、これより剥離紙を剥がしてその粘着面を、表面が鏡面状のフェノール樹脂板の一端に貼着し（接着面積20mm×10mm）、30分後にこれを40℃下で20分間放置してエージング処理した。次に、フェノール樹脂板を垂下すると共にその接着テープの自由端に100gの均一荷重を負荷して感圧接着剤層に引張せん断力を作用させ、この状態で放置して接着テープが落下するまでの時間を測定した。

する力（180度ピール、引張速度300mm/分、20℃、65R.H）を測定した。

〔保持力〕

粘着テープの粘着面に厚さ25μのポリエスチルフィルムを貼着したのち幅20mmの試料を切り出して接着テープとし、これより剥離紙を剥がしてその粘着面を、サンドペーパ（#280）でサンディングしたステンレス板面に2μのローラを一往復させる方法で圧着し、15分間放置後その剥離に要する時間で判定した。

〔熱サイクル試験〕

粘着テープの粘着面を厚さ0.5mmのアルミニウム板（面積10mm×100mm）に貼着し、これより剥離紙を剥がしてその粘着面を底径250mmのアルミ

ニウムからなる円筒体に5μのローラを一往復させる方法で圧着し（20℃、65R.H）、次の熱サイクル試験に供した。

20℃で1時間（開始点）→60℃で1時間→20℃で1時間→0℃で1時間→（開始点）

前記の熱サイクルを2回繰り返したのち、アルミニウム板の端部の剥がれ状態を観察し、下記の基準で判定した。

◎：端部剥がれ無し

○：高さ1mm以内の端部剥がれ有り

△：高さ1～2mmの端部剥がれ有り

×：高さ2mm以上の端部剥がれ有り

上記の試験結果を表に示した。

なお、表中の〔A〕／〔B〕はゲルバーミューションクロマトグラフィーによる重量平均分子量における、光散乱法によるそれ〔A〕とポリスチレン換算法によるそれ〔B〕との比である。

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
〔A〕／〔B〕	1.36	1.65	1.53	1.36	1.01	1.03	1.01
接着力 (g/20mm)	1280	1450	1230	1160	940	860	620
保持力 (分)	630	>1000	>1000	>1000	39	72	580
熱サイクル試験	◎	◎	◎	◎	△	×	×

表より、本発明による感圧接着剤は接着力と耐熱性のバランスに優れ、曲面に対しても優れた接着持続力を示すと共に、背離な熱履歴にも耐えて耐熱性にも優れていることがわかる。

特許出願人 日本電気工業株式会社
代理人 稲 本 助